

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20220216

## 石榴皮多孔炭材料的制备及其对诺氟沙星的吸附性能

牛琳, 赵云霞, 陈雷, 赵雷兴, 刘冰

(食品营养与安全国家重点实验室, 天津市食品质量与健康重点实验室,  
天津科技大学食品科学与工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 采用新型绿色的复合活化剂氯化铁和氯化铜一步炭化法制备石榴皮多孔炭材料, 并对其诺氟沙星吸附性能进行研究。以碘吸附值为评价指标, 对浸渍比(质量比)和活化温度进行优化, 结果表明: 在复合活化剂与石榴皮粉浸渍比 2 : 1、FeCl<sub>3</sub> 与 CuCl<sub>2</sub> 质量比 2 : 1、活化温度 600 °C 条件下, 石榴皮多孔炭材料(SPPAC3-600)具有最大吸附量。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)和比表面积测量仪等材料进行表征分析, 材料的比表面积为 889.86 m<sup>2</sup>/g。应用吸附动力学模型、吸附等温线模型以及吸附热力学模型研究 SPPAC3-600 对诺氟沙星的吸附性能, 结果表明: Langmuir 模型能更好地描述 SPPAC3-600 对诺氟沙星的吸附过程, 最大吸附量为 52.87 mg/g; 吸附数据可用准二级动力学方程进行拟合, 其决定系数  $R^2$  均大于 0.990 0; 热力学结果  $\Delta H > 0$ , 说明吸附过程为吸热过程。

**关键词:** 石榴皮; 多孔炭; 吸附性能; 诺氟沙星

中图分类号: TS209

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2023)04-0016-08

## Preparation of Pomegranate Peel Porous Carbon Materials and Application for Adsorption Properties of Norfloxacin

NIU Lin, ZHAO Yunxia, CHEN Lei, ZHAO Leixing, LIU Bing

(State Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Tianjin Key Laboratory of Food Quality and Health,  
College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** In our present study, pomegranate peel porous carbon material was successfully prepared by one-step carbonization with the use of the new and green composite activators FeCl<sub>3</sub> and CuCl<sub>2</sub>, and the adsorption of norfloxacin was studied. Taking iodine adsorption as the evaluation index, the impregnation ratio and activation temperature were optimized. The results showed that when the impregnation ratio of composite activator and pomegranate peel powder was 2 : 1, and FeCl<sub>3</sub> : CuCl<sub>2</sub> was 2 : 1, with an activation temperature of 600 °C, carbon material (SPPAC3-600) had a best adsorption. The materials were characterized and analyzed by field emission scanning electron microscope (FESEM) and specific surface area measuring instrument, and the specific surface area of the material was 889.86 m<sup>2</sup>/g. The adsorption kinetics model, adsorption isotherm model and adsorption thermodynamic model were all used to study the adsorption performance of SPPAC3-600 material for norfloxacin. The results showed that the Langmuir model could better describe the adsorption process of norfloxacin, and the maximum adsorption capacity was 52.87 mg/g; TS adsorption kinetics could be fitted by a pseudo-second-order kinetic equation, and the coefficient of determination  $R^2$  were all greater than 0.990 0; the thermodynamic results  $\Delta H > 0$  indicated that the adsorption process was an endothermic process.

**Key words:** pomegranate peel; porous carbon; adsorption performance; norfloxacin

生物质是一种有机材料, 具有来源广泛、价格低廉、二氧化碳净排放为零等优点<sup>[1]</sup>。中国生物质年产量约 50 亿吨, 资源十分丰富<sup>[2]</sup>。生物质炭是生物质热解的副产物<sup>[3]</sup>, 具有化学吸附和物理吸附的能力。从

生物质炭是生物质热解的副产物<sup>[3]</sup>, 具有化学吸附和物理吸附的能力。从

收稿日期: 2022-09-15; 修回日期: 2023-01-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1604000)

作者简介: 牛琳(1997—), 女, 天津人, 硕士研究生; 通信作者: 刘冰, 教授, ice6377@tust.edu.cn

生物质中提取生物炭的开发研究不仅提供了一种可持续利用生物质的方式,也可以通过减少碳足迹、污染和温室气体的方式保护环境<sup>[4-5]</sup>。由于多孔炭材料的比表面积大,可以为吸附不同种类污染物提供更多的活性位点,因此对染料<sup>[6]</sup>、抗生素<sup>[7]</sup>和挥发性有机化合物<sup>[8]</sup>等环境污染物具有吸附能力。因为其低成本、可持续性和丰富的内部孔隙结构,所以制备具有高吸附能力的生物质多孔炭已成为研究热点<sup>[9-10]</sup>。我国石榴品种丰富,由石榴加工而成的果汁、果酱、石榴酒等远销国外的同时也产生了大量的石榴皮废弃物<sup>[11]</sup>。如果不对这些废弃物加以利用,就会造成生物质资源的严重浪费。目前,对于石榴皮的研究还主要集中在其生物活性及药用价值方面<sup>[12]</sup>,鲜有利用石榴皮制备生物质活性炭的报道<sup>[13]</sup>。若以石榴皮为原料制备活性炭,不仅可以实现农业废弃物的循环再利用,而且还可以增加石榴皮的农业附加值,为果农增产创收提供帮助<sup>[14]</sup>。

随着农业经济的逐渐发展,在农业、渔业、畜禽养殖方面每年产生和使用的抗生素不计其数。诺氟沙星作为一种常用抗生素,能够有效抑制病原细菌的生长和繁殖,但在使用过程中由于其理化性质而难以被完全降解,所以易在环境中残留,产生的废水量巨大,污染严重。目前,废水中抗生素的处理方法有化学氧化法、生物降解法、膜分离法和物理吸附法<sup>[15]</sup>,其中物理吸附法虽然在去除抗生素方面得到广泛应用,但因传统活性炭的价格昂贵,一种低成本、高效的吸附材料具有广阔的发展前景<sup>[16]</sup>。

本研究以石榴皮为炭前驱体、 $\text{FeCl}_3$  和  $\text{CuCl}_2$  两种过渡金属盐为无机活化剂制备吸附材料。相比较于锌盐<sup>[17]</sup>,铜盐和铁盐的氧化性更强,对炭化物的活化能力更高,在降低活化温度和活化时间的同时,可以制备更高质量的炭材料。 $\text{CuCl}_2$  对 CO 配位能力较强,能够催化苯环的甲基化,形成稠环化合物。 $\text{FeCl}_3$  熔点低,能够与  $\text{CuCl}_2$  形成低熔点的  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3$  熔盐复合活化剂,它对含碳原料的热分解和热缩聚反应具有很强的催化作用<sup>[18]</sup>。在制备过程中,先采用一步炭化法,以  $\text{FeCl}_3$  为活化剂,制备石榴皮多孔炭 (PPAC),研究活化剂与石榴皮粉浸渍比、活化温度对碘吸附值的影响,再以最高碘吸附值下的 PPAC 为基础,继续添加  $\text{CuCl}_2$ <sup>[19-21]</sup>,与  $\text{FeCl}_3$  复合活化制备复合石榴皮多孔炭材料 (SPPAC),探究  $\text{CuCl}_2$  与  $\text{FeCl}_3$  的最佳配比,结合场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、比表面积及孔隙度分析、X 射线衍射 (XRD) 表征石

榴皮多孔炭材料的形貌、孔结构及晶型。利用吸附动力学模型、吸附等温线模型以及吸附热力学模型探究材料对溶液中诺氟沙星的吸附性能,旨在为实现石榴皮废物的综合循环利用找到新的途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

石榴皮,市售;六水合三氯化铁、氯化铜、98% 诺氟沙星,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

JP-400A 型高速多功能粉碎机,江苏超佳机械制造有限公司;SK-G10123K-610 型开启式真空气氛管式电炉,天津市中环实验电炉有限公司;RH-KT 型加热磁力搅拌器,美国 IKA 公司;SHZ-D 型循环水式真空泵,上海凌科实业发展有限公司;KQ-2200B 型超声波清洗机,青岛炬荣工程科技有限公司;紫外分光光度计,力辰科技有限公司;FEI-Apreo 场发射扫描电子显微镜,美国捷克公司;ASAP2460 型比表面积测量仪,上海麦克默瑞提克仪器有限公司;LP 型涡旋振荡器,美国赛默飞世尔科技公司;D8 Advance 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 石榴皮多孔炭材料的制备

将石榴皮洗净、剪碎,放入电热鼓风干燥箱中 105 °C 干燥 12 h,粉碎后过 80 目筛备用。

称取 5 g 石榴皮粉、6.7 g 六水合三氯化铁、3.3 g 氯化铜置于烧杯中,加入 30 mL 超纯水,在磁力搅拌器上常温搅拌,活化 24 h。将搅拌均匀的材料放到电热鼓风干燥箱中,105 °C 干燥 16 h。将干燥好的材料转移到瓷舟中,均匀分散,放入管式炉中,在高纯氮气氛围下 600 °C 恒温焙烧 1 h,升温速率为 5 °C/min,氮气流量为 60 mL/min,待管式炉冷却后取出。将取出的炭材料移入盛有 1 mol/L 盐酸的烧杯中,在磁力搅拌器上常温搅拌 6 h,然后用超纯水多次洗涤,直至滤液呈中性。将洗好的炭材料放置在电热鼓风干燥箱中,温度设置为 90 °C,干燥 12 h 至质量恒定,冷却后取出,得到石榴皮多孔炭材料。

经过单一活化剂氯化铁活化的材料命名为 PPAC $n$ - $m$ ,经过复合活化剂氯化铁和氯化铜活化的材料命名为 SPPAC $n$ - $m$ ( $n$  为活化剂与原料的浸渍比的数值, $m$  为活化温度的数值)。将得到的石榴皮多孔炭材料装入棕色瓶中,密封备用。

### 1.2.2 石榴皮多孔炭碘吸附值的测定

碘吸附值表示活性炭中大于 1.0 nm 微孔的发达程度,能够充分体现活性炭对小分子杂质的吸附能力。采用碘吸附值测定石榴皮多孔炭的孔径,实验测定方法如下:

(1) 在干燥的 250 mL 具塞磨口锥形烧瓶中,准确加入石榴皮多孔炭 0.500 g 和 5% 盐酸 10 mL,充分湿润后,放在电炉上加热至沸腾,微沸 30 s,取出,冷却至室温;加入 50 mL 已标定的碘标准溶液,并立即塞好瓶塞,振荡 15 min,迅速过滤到干燥的烧杯中。

(2) 向 250 mL 广口锥形烧瓶中加入 100 mL 蒸馏水和 10 mL 上述滤液,用硫代硫酸钠标准溶液(已标定)进行滴定,在溶液呈淡黄色时,加入 2 mL 淀粉指示液,继续滴定使溶液变成无色,记录下使用的硫代硫酸钠的体积。为保证实验的准确性,每个样品做 5 组平行实验,取平均值。按照式(1)计算石榴皮多孔炭的碘吸附值。

$$A = \frac{X}{M} \cdot D \quad (1)$$

$$\frac{X}{M} = \frac{5(10c_1 - 1.2c_2V_2) \times 126.93}{m} \quad (2)$$

式中:  $A$  表示材料的碘吸附值, mg/g;  $\frac{X}{M}$  表示每克活性炭吸附的碘量, mg/g;  $D$  表示校正因子;  $c_1$  表示碘标准溶液的浓度, mol/L;  $c_2$  表示硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;  $V_2$  表示消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;  $m$  表示材料质量, g。

### 1.2.3 石榴皮多孔炭材料的表征

通过场发射扫描电子显微镜观察研究材料的形貌,通过能量色散 X 射线谱(EDS)对材料表面的元素组成进行评估。用牙签蘸取少量炭材料,均匀粘到导电胶上,置于金属圆盘载物台上进行喷金处理,上机对样品进行检测。

采用 ASAP2460 型比表面积测量仪对石榴皮多孔炭材料的比表面积和孔隙度进行测定,以  $N_2$  作为吸附气体,通过吸附比表面测试法(BET 法)和 BJH (Barrett-Joiner-Halenda) 模型分别对材料的比表面积、孔径分布情况进行计算,对吸附等温线数据进行处理,分析材料的吸附-脱附类型。

通过 X 射线衍射分析对材料的晶型特征进行表征。将待测样品充分干燥、研磨后,均匀填涂在样品槽中,压紧铺平。工作电压 40 mV,工作电流 40 mA,扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,步长  $0.02^\circ$ ,扫描速率  $10^\circ/\text{min}$ 。

### 1.2.4 吸附实验

吸附动力学实验分别在不同温度条件和不同浓度条件下进行,利用准一级吸附动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对实验数据进行拟合分析。吸附等温线实验分别在 25、35、45  $^\circ\text{C}$  条件下进行,利用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Temkin 模型对数据进行拟合分析。

将一定量的 SPPAC $n$ - $m$  样品放入离心管中,加入已知浓度的标准溶液,在涡旋振荡器上振荡 1 min 后置于摇床上,250 r/min 继续振荡,直至吸附达到平衡状态,用  $0.45 \mu\text{m}$  水系滤膜过滤。通过紫外分光光度计检测吸光度,根据标准曲线计算其质量浓度后,再按照式(3)计算吸附量。

$$q_m = (\rho_0 - \rho_t)V/m \quad (3)$$

式中:  $q_m$  为样品吸附量, mg/g;  $\rho_0$ 、 $\rho_t$  分别为诺氟沙星初始质量浓度以及  $t$  时刻的质量浓度, mg/L;  $m$  为样品质量, mg;  $V$  为溶液体积, L。

将已配制好的诺氟沙星母液进行稀释,得到 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 mg/L 诺氟沙星标准溶液。用紫外分光光度计进行测定,在 275 nm 处存在最大吸收,对各质量浓度诺氟沙星标准溶液的吸光度进行测定,绘制标准曲线,得到线性方程  $y = 0.1219x - 0.0086$ ,决定系数  $R^2 = 0.9996$ 。

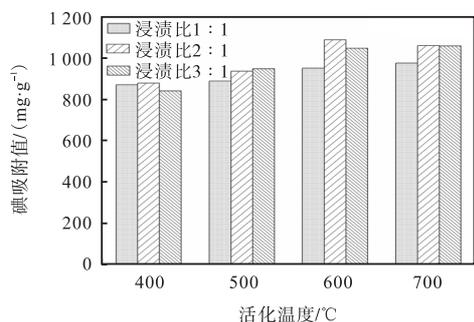
## 2 结果与分析

### 2.1 石榴皮多孔炭材料制备的影响因素

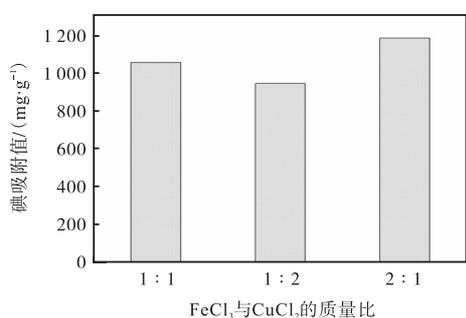
在材料制备过程中,石榴皮的预处理方式、不同活化剂和样品的浸渍比(质量比)、活化的温度和时间均可以影响石榴皮多孔炭材料的吸附性能。本实验以氯化铁和石榴皮粉的浸渍比(1:1、2:1、3:1)、氯化铁和氯化铜的浸渍比(1:1、1:2、2:1)以及活化温度(400、500、600、700  $^\circ\text{C}$ )为条件,考察石榴皮多孔炭材料碘吸附值的变化情况,结果如图 1 所示。

由图 1(a)可知,当活化温度达到 600  $^\circ\text{C}$ 、氯化铁与石榴皮粉的质量比为 2:1 时,碘吸附值最高,为 1088 mg/g。因此,在 PPAC2-600 的基础上,继续添加氯化铜复合活化石榴皮, SPPAC3-600 即在温度 600  $^\circ\text{C}$ 、 $\text{FeCl}_3$  与  $\text{CuCl}_2$  质量比为 2:1、活化时间 1 h 的条件下,制备的石榴皮多孔炭材料的碘吸附值最高,为 1189 mg/g [图 1(b)]。这可能是因为在复合活化过程中,氯化铁的相对添加量越多,碘吸附值越高,同时适量添加一定量的氯化铜有利于更多孔洞的

形成以及活化的进行,可使材料产生更多的孔隙。



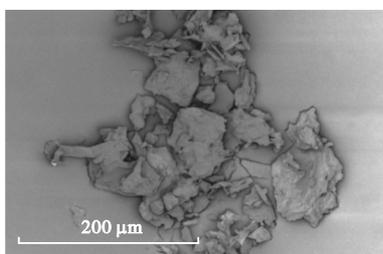
(a) PPAC 中浸渍比和活化温度对碘吸附值的影响



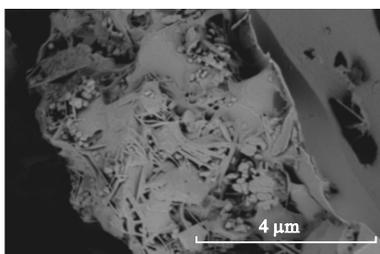
(b) SPPAC 中 FeCl<sub>3</sub> 与 CuCl<sub>2</sub> 的质量比对碘吸附值的影响

图1 石榴皮多孔炭材料的影响因素

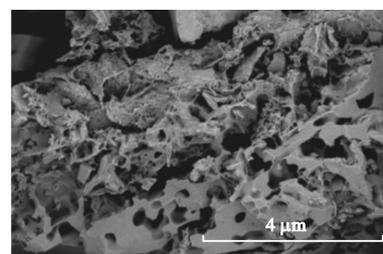
Fig.1 Influencing factors of pomegranate peel porous carbon material



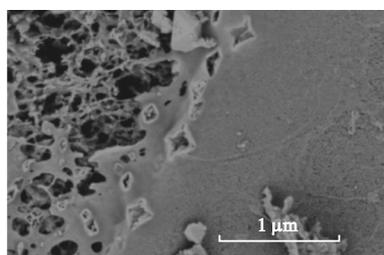
(a) 石榴皮



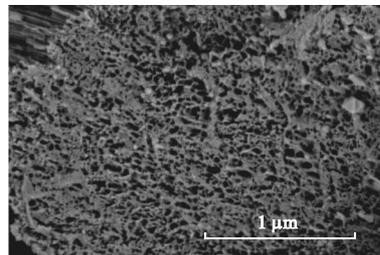
(b) 石榴皮炭



(c) PPAC2-600



(d) SPPAC3-600 (40 000 倍)



(e) SPPAC3-600 (50 000 倍)

图2 石榴皮多孔炭材料的 FESEM 图

Fig.2 FESEM images of pomegranate peel porous carbon material

以上结果表明:经过炭化、活化,高温使活化剂与石榴皮表面和内部的碳原子发生反应,高价态的过渡金属氧化物被碳原子还原为低价态的过渡金

## 2.2 表征结果分析

### 2.2.1 能量色散 X 射线谱

对石榴皮、石榴皮炭(PPC)、石榴皮多孔炭(PPAC2-600)、复合石榴皮多孔炭(SPPAC3-600)4种样品进行点线面扫描。石榴皮多孔炭材料的元素组成见表1。活化后的石榴皮多孔炭材料中C元素的含量明显上升,复合活化剂比单一活化剂含碳量稍高。

表1 石榴皮多孔炭材料的元素组成

Tab.1 Elemental composition of pomegranate peel porous carbon material

样品	质量分数/%			
	C	N	O	S
石榴皮	72.32	1.75	24.87	1.06
石榴皮炭	82.63	1.15	18.67	0.63
PPAC2-600	91.78	1.12	7.34	1.03
SPPAC3-600	92.52	1.78	5.52	0.82

### 2.2.2 场发射扫描电子显微镜

石榴皮多孔炭材料的 FESEM 图如图2所示。由图2可知:石榴皮表面光滑,致密不规则,几乎没有孔道结构;石榴皮炭出现部分孔洞,以大孔为主;氯化铁活化后的材料(PPAC2-600)的表面和内部均出现丰富的孔洞结构;经氯化铁和氯化铜复合活化的 SPPAC3-600 中有大量的孔隙出现,孔洞变得更小、更均匀,较硬的表层结构中也出现了丰富的微孔结构。

属<sup>[22]</sup>,产生了大量气体;加入氯化铜,Cu<sup>2+</sup>具有更强的氧化性和对CO更强的配位能力<sup>[23]</sup>,高温下使碳链断开,孔道扩张,形成新微孔,以致孔隙增加且均匀。

丰富的微孔结构显著提高了材料与吸附质的接触面积,提高其吸附性能。

### 2.2.3 比表面积及孔隙度分析

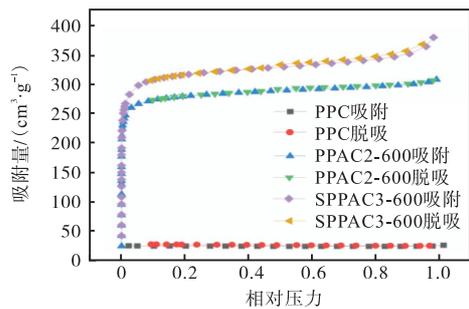
通过 BET 法和 BJH 方程分别对样品比表面积、孔径分布情况进行计算,在 77 K、相对压力( $p/p_0$ )为 0.99 时,分别对其吸附等温线和氮吸附量进行计算。

表 2 石榴皮多孔炭材料孔结构参数

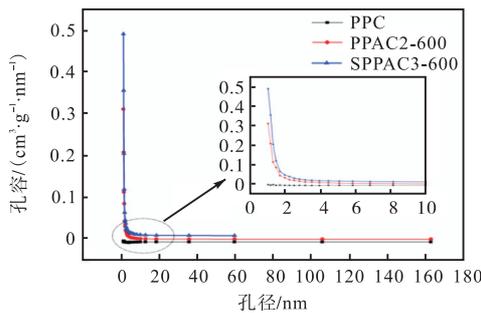
Tab. 2 Pore structural parameters of pomegranate peel porous carbon material

样品	比表面积/( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	平均孔径/nm	总孔容/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	微孔孔容/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	介孔孔容/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
PPC	0.122 77	32.438	0.000 9	0	0.000 9
PPAC2-600	762.55	2.292	0.436 9	0.270 2	0.166 7
SPPAC3-600	889.86	2.460	0.547 3	0.438 4	0.108 9

石榴皮多孔炭材料的  $N_2$  吸附-脱附等温线及孔径分布如图 3 所示。根据标准分类方法,可以看出石榴皮多孔炭材料的  $N_2$  吸附-脱附等温线没有明显滞后回环,属于 I 型吸附等温线,是典型的微孔特征吸附类型。



(a)  $N_2$  吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布

图 3 石榴皮多孔炭材料的  $N_2$  吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig. 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherm diagram and pore size distribution diagram of pomegranate peel porous carbon material

从图 3(a)可以明显看出, SPPAC3-600 的吸附能力大于 PPAC2-600,二者吸附能力均远大于石榴皮炭,表明活化后石榴皮炭材料的孔隙增多,比表面积增大,吸附能力不断增强。图 3(b)孔径分布图显示,

石榴皮多孔炭材料孔结构参数见表 2。由表 2 可知:相比于单一活化,氯化铜和氯化铁复合活化制备的石榴皮多孔炭材料的总孔容、微孔和介孔孔容均增大。这表明经过复合活化后,石榴皮多孔炭材料的比表面积和孔隙度均增大,且主要以微孔、介孔为主,复合活化效果好于单一活化,这也与 FESEM 结果一致。

石榴皮多孔炭材料的孔径主要分布在 50 nm 以下,复合石榴皮炭的孔径较多聚集在 10 nm 以下区间内,这也说明了复合活化后的石榴皮炭材料以微孔、介孔为主。

### 2.2.4 X 射线衍射

石榴皮多孔炭材料 X 射线衍射图谱如图 4 所示。3 种材料的 XRD 图谱在  $23^\circ$ 、 $43^\circ$ 附近出现特征峰,分别为具有石墨(002)晶面和(100)晶面的特征峰,归属于类石墨结构和无定形碳<sup>[24]</sup>。这说明所制备的石榴皮多孔炭材料的内部都有石墨结构。石榴皮炭在  $23^\circ$ 左右的特征峰更为尖锐,说明炭化、活化过程对原有的晶体结构具有一定程度的破坏作用,这种弱而宽的衍射峰表明了石榴皮多孔炭材料为非晶态结构。除此之外, PPAC2-600、SPPAC3-600 还有几处小的衍射峰,这也说明炭化、活化会使晶型发生改变。

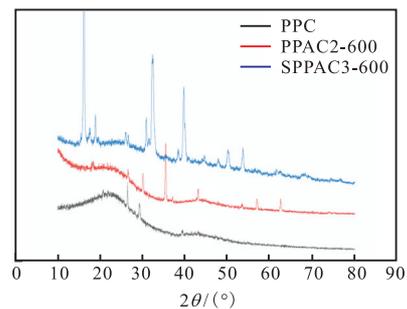


图 4 石榴皮多孔炭材料 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD pattern of pomegranate peel porous carbon material

### 2.3 吸附动力学实验

综合上述表征结果,选用 SPPAC3-600 吸附诺氟沙星。石榴皮多孔炭材料对诺氟沙星的吸附图如图 5 所示,石榴皮多孔炭材料吸附溶液中诺氟沙星的吸附动力学模型参数见表 3。

由图 5 可知:在发生反应 1 h 内,石榴皮多孔炭材料对诺氟沙星吸附较快,在 2~5 h 之间吸附较慢,在 5 h 左右吸附达到平衡状态。

由表 3 可知:在不同温度和不同浓度下,观察石榴皮多孔炭材料对溶液中诺氟沙星吸附的准一级、准二级动力学模型实验结果,相比于准一级动力学模型,准二级动力学模型拟合决定系数  $R^2$  大于

0.990 0,达到显著水平。这表明该模型能更好地拟合石榴皮多孔炭材料对溶液中诺氟沙星吸附的动态过程,吸附过程以扩散为主,由石榴皮多孔炭材料表面活性位点和诺氟沙星溶液的浓度共同决定<sup>[25]</sup>。通过颗粒内扩散模型发现,非线性拟合图形并没有经过原点,说明内扩散不是吸附过程中仅有的限速原因,还可能存在液膜扩散和吸附过程<sup>[26]</sup>。

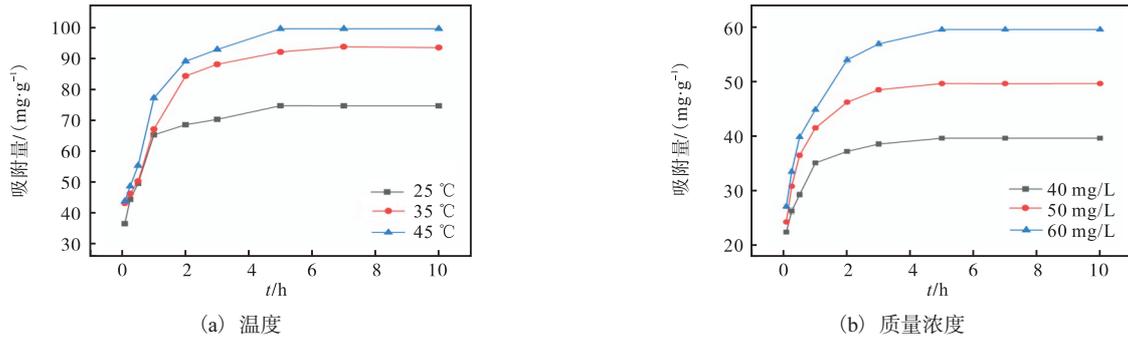


图 5 石榴皮多孔炭材料对诺氟沙星的吸附

Fig. 5 Adsorption diagram of norfloxacin by pomegranate peel porous carbon material

表 3 石榴皮多孔炭材料吸附溶液中诺氟沙星的吸附动力学模型参数

Tab. 3 Adsorption kinetic model parameters of pomegranate peel porous carbon material for norfloxacin adsorption in solution

模型	参数	25 °C	35 °C	45 °C	40 mg/L	50 mg/L	60 mg/L
准一级动力学模型	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	72.283 3	83.529 4	94.542 6	39.572 2	48.219 8	56.482 4
	$K_1/\text{min}^{-1}$	3.853 8	2.964 0	2.891 9	10.417 8	6.367 4	2.352 1
	$R^2$	0.799 4	0.882 8	0.902 9	0.991 8	0.838 9	0.832 2
准二级动力学模型	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	75.139 1	94.123 7	103.005 0	39.973 6	49.305 9	59.694 4
	$K_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.085 1	0.038 9	0.036 7	0.397 1	0.165 6	0.061 2
	$R^2$	0.921 8	0.945 8	0.952 7	0.996 8	0.991 8	0.990 1
颗粒内扩散模型	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	39.023 4	34.915 8	42.291 5	24.988 1	23.754 9	33.560 2
	$K_{pi}/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	13.072 9	25.340 8	26.011 0	5.430 6	9.496 4	9.522 6
	$R^2$	0.893 4	0.839 7	0.897 9	0.743 3	0.931 8	0.941 4

注:  $q_e$  为平衡吸附量,  $K_1$  为准一级动力学常数,  $K_2$  为准二级动力学常数,  $K_{pi}$  为颗粒内扩散常数。

### 2.4 吸附等温线实验

吸附等温线模型可以判断吸附剂和吸附质间的相互作用形式,研究以溶液中的诺氟沙星为吸附对象,使用 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Temkin 模型对实验数据进行拟合,结果见表 4。根据表 4 吸附等温线模型参数发现,其中 Langmuir 模型的决定系数  $R^2$  均大于 0.990 0,说明石榴皮多孔炭吸附诺氟沙星更符合此模型<sup>[25, 27]</sup>,表明石榴皮多孔炭材料的表面均匀,对诺氟沙星的吸附方式为单分子层吸附。在 25、35、45 °C 条件下,该模型的最大饱和和吸附量分别为 51.44、49.94、52.87 mg/g,表明石榴皮多孔炭材料应用于吸附诺氟沙星具有极大的潜力。吸附常数  $K_L$ 、 $K_F$  的值也随着温度的升高而增大,说明该反应为吸热反应。

表 4 石榴皮多孔炭材料对溶液中诺氟沙星吸附的吸附等温线模型参数

Tab. 4 Adsorption isotherm model parameters of pomegranate peel porous carbon material for norfloxacin adsorption in solution

模型	参数	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir 模型	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.205 2	0.306 8	0.246 2
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	51.443 7	49.940 4	52.871 7
	$R^2$	0.991 6	0.993 3	0.992 1
Freundlich 模型	$K_F/((\text{mg}/\text{g})\cdot(\text{mg}/\text{L})^{-n})$	13.124 5	16.684 9	16.187 5
	$n$	2.743 1	3.358 3	3.115 6
	$R^2$	0.976 7	0.930 8	0.961 0
Temkin 模型	$A/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	4.204 9	2.429 1	2.978 0
	$B/(\text{J}\cdot\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	9.435 3	10.281 1	10.523 9
	$R^2$	0.978 1	0.981 7	0.980 7

注:  $K_L$  为吸附质与吸附剂间亲和常数,  $q_m$  为最大饱和吸附量,  $K_F$  为 Freundlich 常数,  $n$  为 Freundlich 模型指数,  $A$  为平衡结合常数,  $B$  为 Temkin 常数。

2.5 吸附热力学实验

石榴皮多孔炭材料吸附溶液中诺氟沙星的吸附热力学函数吉布斯自由能变  $\Delta G$  根据范托夫方程计算<sup>[28]</sup>, 石榴皮多孔炭材料对溶液中诺氟沙星吸附的吸附热力学模型参数见表 5。

由表 5 可知: 在 25、35、45 °C 条件下,  $\Delta G$  均小于

表 5 石榴皮多孔炭材料对溶液中诺氟沙星吸附的吸附热力学模型参数

Tab. 5 Adsorption thermodynamic model parameters of pomegranate peel porous carbon material for norfloxacin adsorption in solution

质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	温度/°C	$\Delta G$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ /(J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
30	25	-4.441 5	2.369 1	228.066 2
	35	-6.938 0		
	45	-8.996 5		
50	25	-3.989 4	1.584 3	156.331 5
	35	-6.067 7		
	45	-7.095 2		

2.6 石榴皮多孔炭材料与市售活性炭的吸附性能对比

石榴皮多孔炭材料与市售活性炭的吸附性能对比见表 6。在材料投入量、抗生素浓度及其他因素均不变的前提下, 石榴皮多孔炭对诺氟沙星的吸附去除率高于市售活性炭, 在去除诺氟沙星的过程中, SPPAC3-600 的去除率可高达 98.52%, 几乎达到完全去除, 去除率是市售活性炭的 1.89 倍; 在去除盐酸四环素时, 去除率可达 57.88%。这表明石榴皮多孔炭材料对喹诺酮类抗生素的去除更明显, 也进一步证明石榴皮多孔炭材料在 FeCl<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub> 活化的过程中形成了大量的微孔结构, 提高了材料与吸附质的接触面积, 为吸附提供了更多的活性位点。

表 6 石榴皮多孔炭材料与市售活性炭的吸附性能对比 (n=3)

Tab. 6 Comparison of adsorption properties between pomegranate peel porous carbon material and commercial activated carbon (n=3)

种类	参数	诺氟沙星 (喹诺酮类)	盐酸四环素 (四环素类)
市售活性炭	平均去除率/%	52.02	27.07
	相对标准偏差/%	0.22	0.78
SPPAC3-600	平均去除率/%	98.52	57.88
	相对标准偏差/%	0.49	0.28

3 结 语

本研究以农业废弃物石榴皮为炭前驱体, 采用氯化铁和氯化铜为复合活化剂制备石榴皮多孔炭材料。以碘吸附值为评价指标, 对浸渍比(质量比)和活化温度进行优化, 结果表明: 在复合活化剂与石榴皮

粉浸渍比 2 : 1、FeCl<sub>3</sub> 与 CuCl<sub>2</sub> 质量比 2 : 1、活化温度 600 °C 条件下, 石榴皮多孔炭材料 (SPPAC3-600) 具有最大吸附量。通过场发射扫描电子显微镜和比表面积测量仪等对材料进行表征分析, SPPAC-600 的比表面积为 889.86 m<sup>2</sup>/g。应用吸附动力学模型、吸附等温线模型以及吸附热力学模型研究 SPPAC3-600 对诺氟沙星的吸附性能, 结果表明: Langmuir 模型能更好地描述 SPPAC3-600 对诺氟沙星的吸附过程, 最大吸附量为 52.87 mg/g; 吸附数据可用准二级动力学方程拟合, 其决定系数 R<sup>2</sup> 均大于 0.990 0; 热力学结果  $\Delta H > 0$ , 说明吸附过程为吸热过程。因此, 以石榴皮为原料制备的多孔炭材料对诺氟沙星具有极强的吸附性能, 为去除环境中残留的诺氟沙星提供一种简单、快速的方法, 同时也为石榴皮的综合循环再利用提供了一种新思路。

参考文献:

[1] CHEN Q, PU W H, HOU H J, et al. Activated microporous mesoporous carbon derived from chestnut shell as a sustainable anode material for high performance microbial fuel cells[J]. Bioresource technology biomass bioenergy biowastes conversion technologies biotransformations production technologies, 2018, 249: 567-573.

[2] LUU T P, DUONG H M, DO N H N, et al. Morphology control and advanced properties of bio-aerogels from pineapple leaf waste[J]. Chemical engineering transactions, 2020, 78: 433-438.

[3] 王玲丽, 黄谷城, 罗毅. 生物质炭现今的发展综述[J]. 江西化工, 2018 (2) : 51-52.

- [4] 卢清杰,周仕强,陈明鹏,等. 生物质炭材料及其研究进展[J]. 功能材料, 2019, 50(6): 6028–6037.
- [5] 徐丽华,罗鹏,严明. 我国生物质能源利用现状[J]. 广州化工, 2016, 44(11): 47–48.
- [6] 王芳,刘晓凤,陈伦刚,等. 生物质资源能源化与高值利用研究现状及发展前景[J]. 农业工程学报, 2021, 37(18): 219–231.
- [7] 王岩. 加大秸秆肥料化处理的支持力度[J]. 当代农机, 2018, 339(10): 16–18.
- [8] HUANG Y F, PENG J H, HUANG X J, et al. One-pot preparation of magnetic carbon adsorbent derived from pomelo peel for magnetic solid-phase extraction of pollutants in environmental waters[J]. Journal of chromatography a including electrophoresis & other separation methods, 2018, 1546: 28–30.
- [9] 李湘萍,张建光. 生物质热解制备多孔炭材料的研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2020, 36(5): 1101–1110.
- [10] 孙龙梅,张丽平,薛建华,等. 活性炭制备方法及应用的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2016, 33(3): 5–8.
- [11] BERTOLO M R V, MARTINS V C A, PLEPIS A M G, et al. Utilization of pomegranate peel waste: natural deep eutectic solvents as a green strategy to recover valuable phenolic compounds[J]. Journal of cleaner production, 2021, 327: 129471.
- [12] 陈建雯,杨剑兵,吴双凤,等. 石榴皮中化学成分及其生物学活性研究进展[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(7): 144–145.
- [13] GÜNDÜZ F, BAYRAK B. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies[J]. Journal of molecular liquids, 2017, 243: 790–798.
- [14] LIN Y, YU J, ZHANG X, et al. Carbohydrate-derived porous carbon materials: an ideal platform for green organic synthesis[J]. Chinese chemical letters, 2022, 33(1): 186–196.
- [15] ABDI S, NASIRI M, MESBAHI A, et al. Investigation of uranium(VI) adsorption by polypyrrole[J]. Journal of hazardous materials, 2017, 332(15): 132–139.
- [16] ANGKAWIJAYA A E, SANTOSO S P, BUNDJAJA V, et al. Studies on the performance of bentonite and its composite as phosphate adsorbent and phosphate supplementation for plant[J]. Journal of hazardous materials, 2020, 399: 123130–123145.
- [17] 赵朔,裴勇. 氯化锌活化法制备笋壳基活性炭的工艺研究[J]. 材料导报, 2012, 26(4): 87–90.
- [18] XU B, SHI W Y, SUN W, et al. Investigation on synergistic effect of  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{FeCl}_3$  impregnated into fly ash on mercury removal by experiment and density functional theory[J]. Applied surface science, 2021, 565: 150484.
- [19] LEE J, KIM J, HYEON T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials[J]. Advanced materials, 2010, 18(16): 2073–2094.
- [20] BINGRE R, SAYAGO C M, LOSCH P, et al. Recent progress in the biomass-mediated synthesis of porous materials[J]. Inorganica chimica acta, 2018, 487: 379–386.
- [21] 毕一凡. 蔗渣生物质炭的制备及其对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的吸附研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019.
- [22] 李建生,高长青,王雪,等. 高性能活性炭开发生产中的无机活化剂[J]. 无机盐工业, 2019, 51(8): 1–6.
- [23] 谭雪梅,吉芳英,傅敏,等.  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$  复合活化剂制备污泥活性炭及其分形研究[J]. 环境工程, 2012, 30(3): 85–88.
- [24] 苏鹏元. 基于多孔炭材料构筑高性能水系锌离子混合电容器[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2020.
- [25] 向广艳,范仕红,王安俊,等. 活性炭对诺氟沙星吸附效果的研究[J]. 广东化工, 2014, 41(21): 37–38.
- [26] WANG W, ZHAO W, ZHANG H, et al. Mesoporous polymeric silicate derived from naturally abundant mixed clay: a potential robust adsorbent for removal of cationic dye and antibiotic[J]. Powder technology, 2021, 390: 303–314.
- [27] 李秀银,王月兵,李明川. 抗生素的分类及治疗原则[J]. 临床合理用药杂志, 2012, 5(28): 12.
- [28] 焦豫滨. 核桃壳活性炭的制备及其对水中有机污染物的吸附性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [29] YU L, LIU Y J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics[J]. Separation & purification technology, 2008, 61(3): 229–242.

责任编辑: 郎婧